

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-140437

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51)Int.Cl.^a
C 0 9 K 11/08

識別記号
11/64 C P M

F I
C 0 9 K 11/08
11/64 C P M

A
B

審査請求 未請求 請求項の数15 FD (全 21 頁)

(21)出願番号 特願平9-322494

(22)出願日 平成9年(1997)11月6日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 大塩 祥三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 重田 照明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 松岡 富造

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

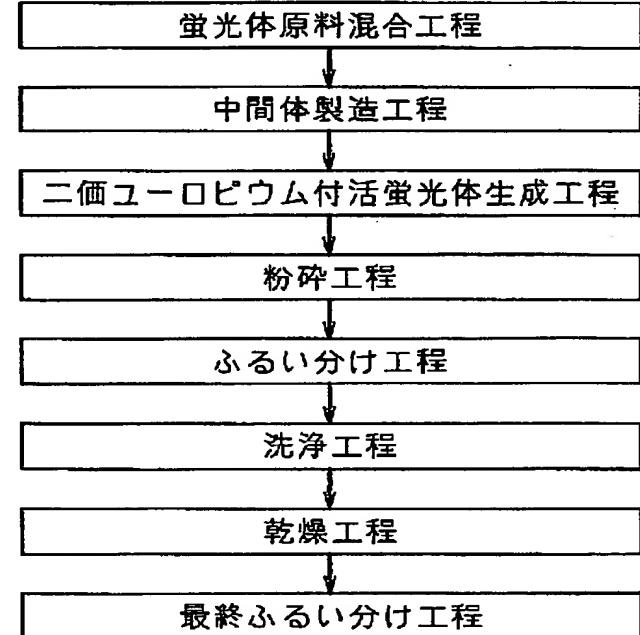
最終頁に続く

(54)【発明の名称】二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法

(57)【要約】

【課題】二価ユーロピウム付活蛍光体の発光特性の変動を防ぐ製造方法を提供すること。

【解決手段】蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる混合体を反応させて製造することを特徴とする二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項2】蛍光体原料を反応させて中間体として上記混合体を形成し、その後、混合体を反応させて製造することを特徴とする請求項1記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項3】二価ユーロピウム付活蛍光体が、 $(Ba_1 - x - y - z Sr_x Ca_y Eu_z) (Mg_1 - a - b Zn_a Mn_b) Al_1 O_1 O_1 7$ の組成式で表される化合物(但し、x、y、zは各々、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b < 1$ を満足する数値)が主体の二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体であることを特徴とする請求項1または2記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項4】二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体が、 $0.4 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下の範囲内にある平均粒径を有し、かつ、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離をa、最も近い点までの距離をcとしたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$ を満足する、球状もしくは擬球状の粒子形状を有することを特徴とする請求項3記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項5】二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体が、粒径に分布を持ったn個の蛍光体粒子の各粒径をd(n)、蛍光体の平均粒径をAとして、 $x A / 100 \leq d(n) \leq 100 A / x$ を満足するxを粒径集中度としたとき、75%以上100%以下の範囲内にある粒径集中度を有することを特徴とする請求項3または4記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項6】請求項1記載の母体化合物が、 $(Ba_1 - x - y Sr_x Ca_y) (Mg_1 - a - b Zn_a Mn_b) Al_1 O_1 O_1 7$ の組成式で表される化合物(但し、x、yは各々、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b < 1$ を満足する数値)であることを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項7】請求項1記載の三価ユーロピウム化合物が、三価ユーロピウムとアルミニウムを含有する酸化物であることを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項8】請求項2記載の蛍光体原料が、ハロゲン化合物を含まないことを特徴とする請求項3～7のいずれかに記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項9】蛍光体原料が、二価ユーロピウム付活蛍光体と実質上同一の粒子形状を有する酸化アルミニウムを含むことを特徴とする請求項8記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項10】酸化アルミニウムが、 $0.4 \mu m$ 以上 2

μm 以下の範囲内にある平均粒径を有し、かつ、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離をa、最も近い点までの距離をcとしたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$ を満足する、球状もしくは擬球状の粒子形状を有することを特徴とする請求項9記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項11】酸化アルミニウムが、粒径に分布を持つたn個の蛍光体粒子の各粒径をd(n)、酸化アルミニウムの平均粒径をAとして、 $x A / 100 \leq d(n) \leq 100 A / x$ を満足するxを粒径集中度としたとき、75%以上100%以下の範囲内にある粒径集中度を有することを特徴とする請求項9または10記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項12】蛍光体原料を酸化雰囲気中で反応させて中間体を形成することを特徴とする請求項2記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項13】請求項1記載の混合体を還元雰囲気中で反応させて製造することを特徴とする請求項2～12のいずれかに記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項14】請求項3記載の二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体の製造方法であって、酸化雰囲気中の温度を $1500^{\circ}C$ 以上 $1900^{\circ}C$ 以下の温度範囲内に限定して中間体を製造することを特徴とする請求項12または13記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項15】還元雰囲気中の温度を $1400^{\circ}C$ 以上 $1900^{\circ}C$ 以下の温度範囲内に限定して二価ユーロピウム付活蛍光体を製造することを特徴とする請求項13または14記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光ランプやプラズマディスプレイパネル(以下PDPと略す)のような発光装置用として好適な二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から蛍光ランプやPDPのような発光装置の青色蛍光体として、例えば $Ba Mg Al_1 O_1 O_1 7 : Eu^{2+}$ や $(Ba, Sr) Mg Al_1 O_1 O_1 7 : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ などの Eu^{2+} イオンを発光中心とする二価ユーロピウム付活蛍光体が用いられている。

【0003】二価ユーロピウム付活蛍光体は、 Eu^{2+} イオンに固有の $4f65d$ 励起準位から $4f7$ 基底準位への電子遷移によりスペクトル半値幅の広い発光スペクトルを示すことが知られ、同時に $4f65d$ 励起準位が結晶場の影響を受けやすいために、蛍光体母体に依存して、紫色から赤色までの近紫外域から可視域全般に渡る発光色を得ることのできる蛍光体として知られている。

【0004】従来から二価ユーロピウム付活蛍光体は、

蛍光体を構成する各元素を含む複数の蛍光体原料をボーリミルなどの混合機で混合し、蛍光体原料の混合物を還元雰囲気中（例えば窒素と水素の混合ガス雰囲気中）で反応させて製造されている（例えば、蛍光体ハンドブック、オーム社、207頁から240頁参照）。

【0005】なお、ユーロピウム原料としては、二価ユーロピウムを含む化合物が常温常圧の大気中で化学的に不安定なことに起因して、例えばEu2O3のような三価ユーロピウム化合物が用いられている。

【0006】上記BaMgAl11O17:Eu2+や(Ba, Sr)MgAl11O17:Eu2+, Mn2+など二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体の製造方法にあっては、これまで、所定量のアルカリ土類炭酸塩（炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、塩基性炭酸マグネシウムなど）、酸化アルミニウム、酸化ユーロピウム、炭酸マンガンと適量のフラックスを混合して蛍光体原料とし、この蛍光体原料をそのまま、もしくは、1500°C未満の大気中で仮焼成した後、1200°Cから1800°Cの還元雰囲気中で数時間焼成し反応させて上記二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体を製造している（例えば、上記蛍光体ハンドブックや特開平7-77126号公報や「ジェイ エレクトロケム エスオーシー第123巻5番」(J. Electrochim. Soc., Vol. 123, No. 5, pp. 691-697) 参照）。

【0007】上記フラックスは原料同士の化学反応を促進するためのものであり、例えばフッ化アルミニウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化合物が用いられている。なお、フラックスを除外しても上記アルミニン酸塩蛍光体を得ることができている。

【0008】なお、上記BaMgAl11O17:Eu2+や(Ba, Sr)MgAl11O17:Eu2+, Mn2+二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体は、
(Ba_{1-x-y-z}Sr_xC_ayEu_z)_(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)A11O17の組成式で表される化合物（但し、x、y、zは各々、0≤x≤1、0≤y≤1、0<z<1、0≤a≤1、0<b<1を満足する数値）の中に含まれるものである。

【0009】上記BaMgAl11O17:Eu2+や(Ba, Sr)MgAl11O17:Eu2+, Mn2+などのアルミニン酸塩蛍光体以外の二価ユーロピウム付活蛍光体としては、Sr₁₀(PO₄)₆C₁₂:Eu2+などのハロりん酸塩蛍光体やSrMgP₂O₇:Eu2+などのりん酸塩蛍光体やBa₃MgSi₂O₈:Eu2+などのけい酸塩蛍光体やSrB₄O₇F:Eu2+などの酸フッ化物蛍光体がある。

【0010】これらアルミニン酸塩蛍光体以外の二価ユーロピウム付活蛍光体も、その合成方法にあっては、ほとんどの蛍光体が蛍光体原料をそのまま還元雰囲気中で数時間焼成して合成されている（上記蛍光体ハンドブック

参照）。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあっては、蛍光体の形成過程において、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体以外の二価ユーロピウム付活蛍光体が中間蛍光体として形成されるために、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体中に、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体とは異なる微量の中間蛍光体（以後、二価ユーロピウム含有中間蛍光体と記述する）が混在して、合成後の二価ユーロピウム付活蛍光体とともにこれが発光し、合成後の二価ユーロピウム付活蛍光体の発光の色純度を下げるという課題があった。

【0012】従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあっては、上記二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在を防止することは不可能に近く、さらに、Eu2+イオンの4f65d励起準位が結晶場の影響を受けやすく、ごく僅かな蛍光体の組成ずれや結晶性の差異によって励起準位が微妙に変化する固有の性質を有することも相まって、二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色が蛍光体の製造ロットや蛍光体の焼成に使用する電気炉毎に異なり、この発光色の変動を制御できない課題があつた。とりわけ、この二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色が変動する問題は、純度の良い青色発光を示す二価ユーロピウム付活蛍光体で大きく取り上げられていた。

【0013】これは、上記純度の良い青色発光を示す二価ユーロピウム付活蛍光体の従来の製造方法にあって、視感度の高い緑色領域で発光する二価ユーロピウム含有中間蛍光体が生成することによるものである。しかしながら、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあっては、二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在を防ぐ方法は見いだされていない。

【0014】一例として、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造したBaMgAl11O17:Eu2+青色蛍光体（450nmにピークを有する青色発光を示す）を取り上げると、二価ユーロピウム含有中間蛍光体として500nmの緑色領域に発光ピークを有するBaAl2O4:Eu2+が混在してBaMgAl11O17:Eu2+青色蛍光体の青色純度を大きく下げる課題があった。

【0015】従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記BaMgAl11O17:Eu2+青色蛍光体の色純度は、CIE色度座標におけるxおよびy値の製造ロット毎の変動を図16に示すように、製造ロット毎に大きく変動していた。図16は、とりわけy値が大きく変動し発光の青色純度が変動することを示している。図16には、参考のために上記BaMgAl11O17:Eu2+青色蛍光体の輝度の変動もプロットした。

【0016】図16に示すように、従来の製造方法にあ

つては、発光の青色純度の変動による視感度の影響を受けて、輝度が製造ロット毎に大きく変動する課題があった。なお、図16は、 $BaMgAl_1O_17 : Eu_2$ +青色蛍光体を254nmの紫外線で励起した時の発光特性を調べた結果である。

【0017】本発明は、二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色の、製造ロットや蛍光体の焼成に使用する電気炉毎の変動を大幅に抑制する蛍光体の製造方法を提供する目的でなされたものであり、とりわけ、色純度の良好な青色蛍光体を再現性良く供給する二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を提供する目的でなされたものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するためには、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあっては、蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造する。

【0019】上記、母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体は、蛍光体原料を反応させて中間体として形成することもできる。

【0020】二価ユーロピウム付活蛍光体は、 $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_1O_17$ の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミニウム酸塩蛍光体（但し、 x, y, z, a, b は、各々、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 < z < 1, 0 \leq a \leq 1, 0 < b < 1$ を満足する数値）としてもよい。

【0021】上記 $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_1O_17$ の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミニウム酸塩蛍光体は、粒子の平均粒径が $0.4\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下の範囲内になるようにするのがよく、さらに、粒子形状が、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離を a 、最も近い点までの距離を c としたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$ を満足する球状もしくは擬球状の蛍光体になるようになるのがよい。

【0022】さらに、粒径に分布を持った n 個の蛍光体粒子の各粒径を $d(n)$ 、蛍光体の平均粒径を A として、 $xA/100 \leq d(n) \leq 100A/x$ を満足する x を粒径集中度としたとき、蛍光体の主体となる蛍光体粒子の粒径集中度が75%以上100%以下になると一層よい。

【0023】上記 $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_1O_17$ の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミニウム酸塩蛍光体の製造方法にあっては、上記の母体化合物は $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_1O_17$ の組成式（但し、 x, y は各々、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq a \leq 1, 0 < b < 1$ を満

足する数値）で表される化合物にする。

【0024】さらに、三価ユーロピウム化合物は、酸化ユーロピウムにてもよいが、三価ユーロピウムとアルミニウムを含有する酸化物になるようにすると一層よく、とりわけ、 $AlEuO_3$ や $EuMgAl_1O_19$ の化学式で表される酸化物にするのがよい。

【0025】上記 $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_1O_17$ の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミニウム酸塩蛍光体の製造方法にあっては、上記 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_1O_17$ の組成式で表される化合物と、上記三価ユーロピウム化合物とを反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造する。

【0026】更に、上記二価ユーロピウム付活アルミニウム酸塩蛍光体の製造方法にあっては、蛍光体原料の中に、ハロゲン化合物を含まないようにするとよく、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体の粒子形状と実質上同一の粒子形状を有する酸化アルミニウムを含むようにするとなよい。

【0027】上記球状もしくは擬球状の粒子形状を有する二価ユーロピウム付活アルミニウム酸塩蛍光体を製造するには、粒子の平均粒径が $0.4\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下の範囲内にあり、粒子形状が粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離を a 、最も近い点までの距離を c としたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$ を満足する球状もしくは擬球状の粒子形状を有する上記酸化アルミニウムを上記蛍光体原料の中に含むようにする。

【0028】さらに、上記粒径集中度を有する二価ユーロピウム付活アルミニウム酸塩蛍光体を製造するには、粒径に分布を持った n 個の蛍光体粒子の各粒径を $d(n)$ 、酸化アルミニウムの平均粒径を A として、 $xA/100 \leq d(n) \leq 100A/x$ を満足する x を粒径集中度としたとき、主体となる粒子の粒径集中度が75%以上100%以下の範囲内にある酸化アルミニウムを上記蛍光体原料の中に含むようにする。

【0029】また、上記蛍光体原料を反応させて上記混合体を中間体として形成する二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあっては、蛍光体原料を酸化雰囲気中で反応させて中間体を形成する。酸化雰囲気は、雰囲気を大気にするのが簡便でよい。

【0030】上記 $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_1O_17$ の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミニウム酸塩蛍光体の製造方法にあっては、酸化雰囲気中の温度を1500°C以上1900°C以下の温度範囲内に限定して中間体を形成する。

【0031】二価ユーロピウム付活蛍光体は上記混合体を還元雰囲気中で反応させて製造することもできる。

【0032】上記 $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_1O_17$ の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミニウム酸塩蛍光体を酸化雰囲気中で反応させて中間体を形成する。

u z) ($Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b$) Al₁₀O₁₇の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミニ酸塩蛍光体の製造方法にあっては、還元雰囲気中の温度を1400℃以上1900℃以下の温度範囲内に限定して二価ユーロピウム付活蛍光体を製造する。還元雰囲気は、窒素と水素の混合ガス雰囲気にするのが簡便であり、還元力も強いのでよい。

【0033】

【発明の実施の形態】(実施の形態1)以下、本発明の実施の形態1について説明する。図1は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を示す実施の形態1のフローチャートである。

【0034】図1において、母体化合物製造工程は、蛍光体母体となる母体化合物を得る工程であり、例えば、バリウム化合物(酸化バリウム、炭酸バリウム、硝酸バリウム、燐酸水素バリウム、塩化バリウム、フッ化バリウムなど)、ストロンチウム化合物(酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、燐酸水素ストロンチウム、塩化ストロンチウム、フッ化ストロンチウムなど)、カルシウム化合物(酸化カルシウム、炭酸カルシウム、燐酸水素カルシウム、塩化カルシウム、フッ化カルシウムなど)、マグネシウム化合物(酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、フッ化マグネシウムなど)、燐化合物(燐酸水素アンモニウム、五酸化燐など)、塩素化合物(塩化アンモニウムなど)、フッ素化合物(フッ化アンモニウム等)、ホウ素化合物(酸化ホウ素、ホウ酸など)、マンガン化合物(炭酸マンガン、金属マンガン等)、亜鉛化合物(酸化亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、金属亜鉛など)、アルミニウム化合物(酸化アルミニウム、フッ化アルミニウムなど)、珪素化合物(二酸化珪素、窒化珪素など)、ユーロピウム化合物以外の希土類化合物(酸化セリウム、酸化テルビウム、酸化イットリウム、酸化ランタンなど)のような母体化合物を形成する原料を所定の割合で混合した後、原料同士を化学反応させて、例えば、BaMgAl₁₀O₁₇や(Ba, Sr)MgA₁₁O₁₇などのアルミニ酸塩蛍光体母体や、Sr₁₀(PO₄)₆C₁₂などのハロりん酸塩蛍光体母体やBa₃MgSi₂O₈などのけい酸塩蛍光体母体やSrB₄O₇Fなどの酸フッ化物蛍光体母体等)と、上記三価ユーロピウム化合物(AlEuO₃、EuMgAl₁₁O₁₉、Eu₂O₃、EuPO₄、EuP₃O₉、EuOCl、EuCl₃、Eu₂PCl、Eu₂SiO₅、Eu₂Si₂O₇、EuF₃、EuBO₃などの三価ユーロピウム化合物を製造している。

【0036】尚、三価ユーロピウム化合物には、アルミニウム、マグネシウム、燐、珪素、ホウ素等のユーロピウム以外の金属元素を含まない上記ユーロピウム化合物(酸化ユーロピウム、フッ化ユーロピウム、塩化ユーロピウムなど)も含まれる。

【0037】また、図1において、混合工程は、母体化合物製造工程で製造した母体化合物と三価ユーロピウム化合物製造工程で製造した三価ユーロピウム化合物(この三価ユーロピウム化合物には、上記ユーロピウム以外の金属元素を含まないユーロピウム化合物も含まれる)とを主体にしてなる原料を混合して母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を得る工程であり、上記母体化合物(BaMgAl₁₀O₁₇や(Ba, Sr)MgAl₁₁O₁₇などのアルミニ酸塩蛍光体母体や、Sr₁₀(PO₄)₆C₁₂などのハロりん酸塩蛍光体母体やSrMgP₂O₇などのりん酸塩蛍光体母体やBa₃MgSi₂O₈などのけい酸塩蛍光体母体やSrB₄O₇Fなどの酸フッ化物蛍光体母体等)と、上記三価ユーロピウム化合物(AlEuO₃、EuMgAl₁₁O₁₉、Eu₂O₃、EuPO₄、EuP₃O₉、EuOCl、EuCl₃、Eu₂PCl、Eu₂SiO₅、Eu₂Si₂O₇、EuF₃、EuBO₃など)を、ボールミルや自動乳鉢などの混合機を用いて混合している。

【0038】さらに、図1において二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程は、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体を得る工程であり、蛍光体製造装置を用いて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造している。

【0039】なお、二価ユーロピウム付活蛍光体を得る方法には、上記混合体を還元雰囲気中(例えば、窒素と水素の混合ガス雰囲気中)で焼成し、混合体を反応させて得る方法がある。

【0040】また、図1において、粉碎工程は、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程を経て得られる二価ユーロピウム付活蛍光体の凝集体を粉碎して蛍光体粒子の個別化を図る工程であり、粉碎機を用いて生成直後の二価ユーロピウム付活蛍光体を粉碎している。

【0041】ふるい分け工程は、粉碎工程を経て得られる大小様々な二価ユーロピウム付活蛍光体の中の巨大粒子を除去するとともに、粒子サイズを揃えるための工程であり、ふるい分け機を用いて粉碎後の二価ユーロピウム付活蛍光体をふるい分けている。

【0042】また、洗浄工程は、微小粒子や可溶性不純物物質やゴミを含むふるい分け後の二価ユーロピウム付活蛍光体から、上記微小粒子や可溶性不純物物質やゴミを洗浄除去するための工程であり、純水や有機溶剤を用

いて二価ユーロピウム付活蛍光体を洗浄している。

【0043】また、乾燥工程は、水分や有機溶剤が残存した洗浄工程後の二価ユーロピウム付活蛍光体から、水分や有機溶剤を除去するための工程であり、乾燥機を用いて二価ユーロピウム付活蛍光体を乾燥させている。

【0044】さらに、最終ふるい分け工程は、乾燥工程を経た後の二価ユーロピウム付活蛍光体を最後に分級するための工程であり、ふるい分け機を用いて乾燥後の二価ユーロピウム付活蛍光体を最終ふるい分けしている。

【0045】以上のように構成された二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法について、以下その動作を述べる。

【0046】蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を形成すると、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程中に、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体以外の二価ユーロピウム含有中間蛍光体が生成するのを防止するように作用して、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程を経た後に得られる二価ユーロピウム付活蛍光体に、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体とは異なる二価ユーロピウム含有中間蛍光体が混在するのを無くすように作用する。

【0047】この作用により、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体の発光をより純粋な発光色にする効果が現れるとともに、上記二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在量のばらつきによって、合成後の二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色が製造ロット毎にばらついたり、焼成に使用する電気炉毎にばらついたりすることを大幅に低減する効果も現れるようになる。

【0048】以上の説明では、二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法が、母体化合物製造工程、三価ユーロピウム化合物製造工程、混合工程、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程、粉碎工程、ふるい分け工程、洗浄工程、乾燥工程、最終ふるい分け工程を順に組み合わせてなる場合を説明したが、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法は、蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を形成しておればよく、工程の組合せが上記以外の場合や上記以外の工程を付け加えた場合や、上記の工程の一部を除去した場合でも同様に実施可能である。

【0049】(実施の形態2)以下、本発明の実施の形態2について説明する。図2は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を示す実施の形態2のフローチャートである。

【0050】図2において、蛍光体原料混合工程は、蛍光体原料を混合する工程であり、例えば、バリウム化合物(酸化バリウム、炭酸バリウム、硝酸バリウム、磷酸水素バリウム、塩化バリウム、フッ化バリウムなど)、ストロンチウム化合物(酸化ストロンチウム、炭酸スト

10

ロンチウム、硝酸ストロンチウム、磷酸水素ストロンチウム、塩化ストロンチウム、フッ化ストロンチウムなど)、カルシウム化合物(酸化カルシウム、炭酸カルシウム、磷酸水素カルシウム、塩化カルシウム、フッ化カルシウムなど)、マグネシウム化合物(酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、フッ化マグネシウムなど)、燐化合物(磷酸水素アンモニウム、五酸化燐など)、塩素化合物(塩化アンモニウム等)、フッ素化合物(フッ化アンモニウムなど)、ホウ素化合物(酸化ホウ素、ホウ酸等)、マンガン化合物(炭酸マンガン、金属マンガンなど)、亜鉛化合物(酸化亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、金属亜鉛など)、アルミニウム化合物(酸化アルミニウム、フッ化アルミニウムなど)、珪素化合物(二酸化珪素、窒化珪素など)、ユーロピウム化合物以外の希土類化合物(酸化セリウム、酸化テルビウム、酸化イットリウム、酸化ランタンなど)、ユーロピウム化合物(酸化ユーロピウム、フッ化ユーロピウム、塩化ユーロピウムなど)のような二価ユーロピウム付活蛍光体原料を、ボールミルや自動乳鉢などの混合機を用いて所定の割合で混合している。

20

【0051】図2において、中間体製造工程は、上記二価ユーロピウム付活蛍光体原料を反応させて、蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる混合体を形成する工程であり、上記二価ユーロピウム付活蛍光体原料を反応させて、母体化合物(例えば、BaMgAl10O17や(Ba, Sr)MgAl10O17などのアルミニ酸塩蛍光体母体や、Sr10(Po4)6Cl2などのハロりん酸塩蛍光体母体やSrMgP2O7などのりん酸塩蛍光体母体やBa3MgSi2O8などのけい酸塩蛍光体母体やSrB4O7Fなどの酸フッ化物蛍光体母体)と、三価ユーロピウム化合物(例えば、AlEuO3、EuMgAl11O19、EuPO4、EuP3O9、EuOC1、EuCl3、Eu2PC1、Eu2SiO5、Eu2Si2O7、EuF3、EuBO3などの)とを主体にしてなる混合体を形成している。

30

【0052】さらに、図2において、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程は、実施の形態1と同様、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体を得る工程であり、蛍光体製造装置を用いて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造している。図2において、ふるい分け工程、洗浄工程、乾燥工程、最終ふるい分け工程は、実施の形態1で説明した通りであるのでここでは省略した。

40

【0053】以上のように構成された二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法について、以下その動作を述べる。

50

【0054】所定の割合で混合した上記二価ユーロピウム付活蛍光体原料を、中間体製造工程として例えば酸化雰囲気中(大気中など)で反応させると、酸化雰囲気中では二価ユーロピウムよりも三価ユーロピウムの方が化

学的に安定であることに起因して二価ユーロピウム化合物は形成されず、しかも、上記二価ユーロピウム付活蛍光体原料は、中間体製造工程を経ずにそのまま還元雰囲気中で加熱すると所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体を生成する元素割合で混合しているので、中間体として、蛍光体母体となる母体化合物（ユーロピウムを含有せず）と三価ユーロピウム化合物とを主体にした混合体を形成するように作用する。

【0055】すなわち、上記中間体製造工程（すなわち酸化雰囲気中焼成）での二価ユーロピウム付活蛍光体原料の反応は、前記二価ユーロピウム含有中間蛍光体の生成を防止するとともに、中間体として上記混合体を生成するように作用する。

【0056】その後、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程において上記蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を形成すると、実施の形態1で説明したように、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程中に、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体以外の二価ユーロピウム含有中間蛍光体が生成するのを防止するように作用して、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程を経た後に得られる二価ユーロピウム付活蛍光体に、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体とは異なる二価ユーロピウム含有中間蛍光体が混在するのを無くすように作用する。

【0057】この作用により、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体の発光をより純粋な発光色にする効果が現れるとともに、上記二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在量のばらつきによって、合成後の二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色が製造ロット毎にばらついたり、焼成に使用する電気炉毎にばらついたりすることを大幅に低減する効果も現れるようになる。

【0058】以上の説明では、二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法が、蛍光体原料混合工程、中間体製造工程、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程、粉碎工程、ふるい分け工程、洗浄工程、乾燥工程、最終ふるい分け工程を順に組み合わせてなる場合を説明したが、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法は、蛍光体原料を反応させて、中間体として、蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を形成した後、混合体（すなわち中間体）を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造しておればよく、工程の組合せが上記以外の場合や、上記以外の工程を付け加えた場合や、上記の工程の一部を除去した場合でも同様に実施可能である。

【0059】また、以上の説明では、中間体製造工程として、酸化雰囲気中で焼成した場合を説明したが、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法は、蛍光体原料を反応させて、中間体として蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる混

合体を形成した後、混合体（すなわち中間体）を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造しておれば良く、中間体製造工程は酸化雰囲気中の焼成以外の方法であっても同様に実施可能である。

【0060】

【実施例】（実施例1）本発明にかかる実施例1として、 $BaO \cdot 9EuO \cdot 1MgAl110\bar{O}17$ の化学式で表される二価ユーロピウム付活アルミニ酸塩青色蛍光体の製造方法を実施の形態1で説明した二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法に従って説明する。

【0061】 $BaO \cdot 9EuO \cdot 1MgAl110\bar{O}17$ 蛍光体の原料は、すべてハロゲン化物でない原料とし、炭酸バリウム（平均粒径3 μm、純度99.98%）、酸化ユーロピウム（平均粒径3 μm、純度99.99%）、塩基性炭酸マグネシウム（平均粒径2 μm、純度99.99%）、酸化アルミニウム（平均粒径2 μm、純度99.999%）とした。

【0062】まず、母体化合物の製造工程として、上記炭酸バリウム197g、塩基性炭酸マグネシウム95.6g、酸化アルミニウム510gを、自動乳鉢を用いて1時間混合し、炭酸バリウムと塩基性炭酸マグネシウムと酸化アルミニウムからなる $BaMgAl110\bar{O}17$ 母体化合物を形成する原料の混合物を得た後、上記 $BaMgAl110\bar{O}17$ 母体化合物を形成する原料の混合物をアルミナポートに仕込み、箱形電気炉内に配置して大気中で2時間焼成した。焼成温度は1600°Cとした。

【0063】上記母体化合物を製造する一方で、三価ユーロピウム化合物製造工程として、上記酸化ユーロピウム176g、塩基性炭酸マグネシウム95.6g、酸化アルミニウム561gを、自動乳鉢を用いて1時間混合し、酸化ユーロピウムと塩基性炭酸マグネシウムと酸化アルミニウムからなる $EuMgAl111\bar{O}19$ 三価ユーロピウム化合物を形成する原料の混合物を得た後、上記 $EuMgAl111\bar{O}19$ 三価ユーロピウム化合物を形成する原料の混合物をアルミナポートに仕込み、箱形電気炉内に配置して、大気中で2時間焼成した。焼成温度は1800°Cとした。

【0064】図3(a)は、母体化合物製造工程後の物質のX線回折パターン、図3(b)は三価ユーロピウム化合物製造工程後の物質のX線回折パターンである。図3(a)は、母体化合物製造工程後の物質が $BaMgAl110\bar{O}17$ 母体化合物であることを示し、図3(b)は、三価ユーロピウム化合物製造工程後の物質が $EuMgAl111\bar{O}19$ 三価ユーロピウム化合物であることを示している。

【0065】その後、混合工程として、上記 $BaMgAl110\bar{O}17$ 母体化合物633gと $EuMgAl111\bar{O}19$ 三価ユーロピウム化合物77.1gと、そして、微量の炭酸バリウム(1.76g)と微量の酸化ユーロピウム(0.174g)と微量の塩基性炭酸マグネシウム

(0.952 g)とを、自動乳鉢を用いて1時間混合し、BaMgAl₁₁O₁₇母体化合物とEuMgAl₁₁O₁₉三価ユーロピウム化合物を主体にしてなるBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇アルミニン酸塩蛍光体を形成する原料の混合物を得た。

【0066】尚、微量添加した、炭酸バリウムと酸化ユーロピウムと塩基性炭酸マグネシウムは、混合体の組成が、0.1モルのBaMgAl₁₁O₁₇母体化合物と0.1モルのEuMgAl₁₁O₁₉三価ユーロピウム化合物だけを混合すると、Ba : Eu : Mg : Al = 0.891 : 0.0990 : 0.990 : 10となり、BaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇の化学式で表される二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体の化学量論的からざるので、Ba : Eu : Mg : Al = 0.9 : 0.1 : 1 : 10の化学量論的組成に調整するために添加したものである。

【0067】次に、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程として、上記BaMgAl₁₁O₁₇母体化合物とEuMgAl₁₁O₁₉三価ユーロピウム化合物を主体にしてなるBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体を形成する原料の混合物をアルミナポートに仕込み、管状雰囲気炉内に配置して、窒素と水素の混合ガスからなる還元雰囲気中で2時間焼成した。

【0068】窒素と水素の流量は各々380cc/minと20cc/minとし、焼成温度は1600°Cとして、上記二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体を全く同じ製造条件で10回製造し、製造後のBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の輝度と色度と結晶構造を、各々、輝度測定装置、色度評価装置、X線回折装置を用いて評価した。

【0069】なお、輝度と色度の評価には低圧水銀灯を用い、BaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体に波長254nmの紫外線を照射して評価した。

【0070】とりわけ、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で課題となっていた、製造毎の輝度と発光色のばらつきを評価した。

【0071】比較のために、上記炭酸バリウム1.78g、酸化ユーロピウム1.7.6g、塩基性炭酸マグネシウム95.6g、酸化アルミニウム510gを、自動乳鉢を用いて1時間混合し、炭酸バリウムと酸化ユーロピウムと塩基性炭酸マグネシウムと酸化アルミニウムからなるBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体を形成する原料の混合物を、そのまま窒素と水素の混合ガスからなる還元雰囲気中で2時間焼成したBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇比較用蛍光体(すなわち従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体)も同様に評価した。なお、還元雰囲気中の焼成条件は先に説明した本発明の製

造方法でBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を製造した場合と全く同じにした。

【0072】また、実施の形態1で説明した、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程後の、粉碎工程、ふるい分け工程、洗浄工程、乾燥工程、最終ふるい分け工程は除外した。

【0073】図4(a)および(b)は、本発明にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体のX線回折パターン(図4(a))と、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体のX線回折パターン(図4(b))の比較図である。

【0074】図4(a)および(b)のX線回折パターンは、いずれもBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体に固有のXRDパターンからなっているので、いずれの蛍光体もBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体であることを示している。

【0075】図5(a)および(b)は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記BaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の輝度(図5(a))と、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇比較用蛍光体の輝度(図5(b))の、蛍光体製造回数毎の変動を調べ比較した比較図である。

【0076】図5(a)および(b)に示すとおり、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記BaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の輝度は、蛍光体製造回数による変動がほとんど認められないのに対して、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇比較用蛍光体の輝度は、蛍光体製造回数によって大きく変動した。

【0077】図5(a)および(b)の結果は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で大きな課題になっていた蛍光体製造回数による輝度の変動の問題を大幅に低減できることを示している。

【0078】一方、図6(a)および(b)は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記BaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の発光色のCIE色度座標におけるy値(図6(a))と、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇比較用蛍光体の発光色のCIE色度座標におけるy値(図6(b))の、蛍光体製造回数毎の変動を調べ比較した比較図である。

【0079】また、図7(a)および(b)は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記BaO_{0.9}EuO_{1.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の發

光色のCIE色度座標におけるx値(図7(a))と、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇比較用蛍光体の発光色のCIE色度座標におけるx値(図7(b))の、蛍光体製造回数毎の変動を調べ比較した比較図である。

【0080】図6(a)および(b)、図7(a)および(b)に示すとおり、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記BaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光体の発光色のCIE色度座標におけるxおよびy値、とりわけy値が蛍光体製造回数によってほとんど変動しなかったのに対して、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇比較用蛍光体の発光色のCIE色度座標におけるxおよびy値、とりわけy値は蛍光体製造回数によって大きく変動した。

【0081】蛍光体製造回数に対してy値が大きく変動することは、BaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体を製造する際の製造条件を厳密に制御しなければ発光色が一定のBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体を製造することが困難であり、発光色が純青色から緑がかかった青色まで変動することを示し、逆に、蛍光体製造回数に対して対してy値がほとんど変化しないことは、BaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体を製造する際の製造条件を厳密に制御しなくとも発光色が一定のBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体を製造できることを示している。

【0082】蛍光体の量産現場では、季節による温度の変動、蛍光体の製造量や使用する電気炉の痛み具合や電気炉の種類、さらには、作業者による作業方法の違いや、蛍光体原料として用いる粉末粒子の大きさのばらつきなどが要因で、BaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体の製造条件を厳密に制御することがほとんど不可能であり、これが原因で、ロット毎に蛍光体の発光特性がばらついている。このため、蛍光体製造回数に対して発光特性がほとんど変動しないBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体の製造方法が求められている。

【0083】図6(a)および(b)、図7(a)および(b)の結果は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で大きな課題になっていた蛍光体製造回数にともなう発光色の変動の問題を大幅に低減できることを示し、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が従来の製造方法よりも発光色が安定なBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体を提供できる、蛍光体の量産に理想的な蛍光体製造方法であることを示している。

【0084】さらに、図6(a)および(b)において、最も小さなy値を比較すると、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光

体のy値は0.0549であるのに対して、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇比較用蛍光体のy値は0.0570であり、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光体のy値の方が小さな値を示した。

【0085】大きなy値は、BaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体の発光の青色純度が悪く緑色がかったことを示すものであり、y値が小さいほど発光の青色純度が良好なことを示すので、図6(a)および(b)は、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、従来の製造方法よりも発光の色純度の良好なBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示している。

【0086】さらに、図5(a)および(b)と、図6(a)および(b)の輝度とy値の絶対値に注目すると、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光体は、y値が小さいにもかかわらず、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光体と同等の輝度を示した。

【0087】例えば、図5(a)および(b)、図6(a)および(b)の製造ロット番号2のサンプルで比較すると、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光体のy値は0.0549であるのに対して、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇比較用蛍光体のy値は0.0578であり、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光体のy値の方が小さな値を示したにもかかわらず、輝度の相対値は全く同じ数値(93.1%)であった。

【0088】視感度が輝度に与える影響を補正すると、同じ発光色のもとでは本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光体の方がおよそ5%高い輝度を示していると見なすことができた。このことは、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、従来の製造方法よりも同じ発光色のもとでは、およそ5%高い輝度を示すBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示している。すなわち、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、従来の製造方法よりも、およそ5%高い発光効率を示すBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示すものである。

【0089】本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光体の方が、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光体よりも、明らかに高い発光効率を示すBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍光体であることを証明するために、励起波長254nmの照射条件のもとで蛍光体の外部量子効率を測定した結果、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgA₁₁₀₀₁₇蛍

光体の外部量子効率が73%であったのに対して、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₀O₁₇蛍光体の外部量子効率は76%であり、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₀O₁₇蛍光体の外部量子効率の方が約4%高い値を示した。

【0090】これは、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体の方が従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体の輝度よりも同じ発光色のもとで、4%高い発光輝度を示すことを証明するものであり、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、従来の製造方法よりも発光輝度の高いBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体を製造できる効果もあることを示すものである。

【0091】なお、本発明の製造方法により製造したBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体の方が、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体よりも、発光効率の高いBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体を製造できる効果も得られたのは、母体化合物製造工程と二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程で、蛍光体の母体化合物を二回焼成したので、本発明の製造方法がBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体の母体の結晶性をいつそう改善するように作用したことによると考えられる。

【0092】(実施例2) 本発明にかかる実施例2として、BaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇の化学式で表される二価ユーロピウム付活アルミニ酸塩青色蛍光体の製造方法を実施の形態2で説明した二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法に従って説明する。

【0093】BaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体の原料は、すべてハロゲン化物でない原料とし、炭酸バリウム(平均粒径3μm、純度99.98%)、酸化ユーロピウム(平均粒径3μm、純度99.99%)、塩基性炭酸マグネシウム(平均粒径2μm、純度99.99%)、酸化アルミニウム(平均粒径5μm、純度99.999%)とした。

【0094】なお、上記酸化アルミニウムは、粒子の中点から粒子表面の最も遠い点までの距離をa、最も近い点までの距離をcとしたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$ を満足する、粒子形状が擬球状の粒子であって、粒径に分布を持ったn個の粒子の各粒径をd(n)、粒子の平均粒径をAとして、 $xA/100 \leq d(n) \leq 100A/x$ を満足するxを粒径集中度としたとき、粒径集中度が80%の均一粒子径を有する酸化アルミニウム(α -Al₂O₃)とした。このような酸化アルミニウムとしては、例えば、アドバンストアルミナ(住友化学工業株式会社)の商品名で販売されている酸化アルミニウムがある。この酸化アルミニウムの電子顕微鏡写真を図8に示した。

【0095】まず、蛍光体原料混合工程として、上記炭酸バリウム178g、酸化ユーロピウム17.6g、塩基性炭酸マグネシウム95.6g、酸化アルミニウム510gを、自動乳鉢を用いて1時間混合し炭酸バリウムと酸化ユーロピウムと塩基性炭酸マグネシウムと酸化アルミニウムからなるBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体原料の混合物を得た。

【0096】その後、中間体製造工程として、上記蛍光体原料の混合物をアルミナポートに仕込み、箱形電気炉内に配置して大気中で2時間焼成した。焼成温度は1650℃とした。

【0097】次に、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程として、上記大気中焼成後の焼成物を、乳鉢と乳棒を用いて軽く粉碎した後、アルミナポートに仕込み、管状雰囲気炉内に配置して、窒素と水素の混合ガスからなる還元雰囲気中で2時間焼成した。

【0098】尚、窒素と水素の流量は各々380cc/minと20cc/minとした。又、焼成温度は1200℃から1700℃までおよそ100℃刻みで変えて、焼成後のBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体の輝度と色度と結晶構造と粒子形状を、各々、輝度測定装置、色度評価装置、X線回折装置、電子顕微鏡を用いて評価した。

【0099】なお、輝度と色度の評価には低圧水銀灯を用い、BaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体に波長254nmの紫外線を照射して評価した。

【0100】比較のために、上記大気中焼成(すなわち中間体製造工程)を行わずに、上記混合工程の後の蛍光体原料の混合物をそのまま還元雰囲気中で焼成したBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇比較用蛍光体(すなわち従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した蛍光体)も評価した。還元雰囲気中の焼成条件は上記発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体と全く同じにした。

【0101】なお、実施の形態2で説明した、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程後の、粉碎工程、ふるい分け工程、洗浄工程、乾燥工程、最終ふるい分け工程は除外した。

【0102】図9(a)は、上記大気中焼成(すなわち中間体製造工程)の後の焼成物のX線回折パターンである。

【0103】図9(a)のX線回折パターンは、BaMgAl₁₁O₁₇化合物に固有のXRDパターン(参考のために図9(b)に示す)とAl₂EuO₃化合物に固有のXRDパターン(参考のために図9(c)に示す)からなっているので、中間体製造工程後の焼成物が、BaMgAl₁₁O₁₇化合物(すなわちBaO_{0.9}EuO₁MgAl₁₁O₁₇蛍光体の蛍光体母体)と、Al₂EuO₃化合物(すなわち三価ユーロピウムとアルミ

ニウムを含有する三価ユーロピウム化合物)の混合物を主体とする物質であることを示している。

【0104】なお、 A_1EuO_3 化合物は、化合物粉末の色が暗褐色であり、波長254nmの紫外線の照射のもとで全く発光しない非発光物質である。

【0105】図10は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体と、混合工程の後の蛍光体原料の混合物をそのまま還元雰囲気中で焼成する従来の製

造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 比較用蛍光体の、輝度およびCIE色度座標におけるxおよびy値を比較した図である。図10では、還元雰囲気中の焼成温度を1200°Cから1700°Cまでおおよそ100°C刻みで変えたときの輝度とxおよびy値を示している。

【0106】還元雰囲気中の焼成温度を1200°Cから1700°Cまでおおよそ100°C刻みで変えた時のCIE色度座標のy値の変化に注目すると、図10に示す通り、本発明の製造方法で製造した上記 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体のy値は、0.0548から0.0552の範囲内にあり、ほとんど変化しなかったのに対して、従来の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 比較用蛍光体のy値は、0.1752から0.0578まで焼成温度の上昇とともに大きく変動した。

【0107】焼成温度に対してy値が大きく変動することは、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体を製造する際の焼成温度を厳密に制御しなければ、発光色が一定の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体を製造することが困難であり、発光色が純青色から緑がかった青色まで変動することを示し、逆に、焼成温度に対してy値がほとんど変化しないことは、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体を製造する際の焼成温度を厳密に制御しなくとも発光色が一定の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体を製造できることを示している。

【0108】実施例1でも説明した通り、蛍光体の量産現場では、季節による温度の変動、蛍光体の製造量や使用する電気炉の痛み具合や電気炉の種類、さらには、作業者による作業方法の違いなどが要因で、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体の焼成温度を厳密に制御することがほとんど不可能であり、これが原因で、ロット毎に蛍光体の発光特性がばらついている。このため、焼成温度に対して発光特性がほとんど変動しない $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体の製造方法が求められている。

【0109】図10は、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が従来の製造方法よりも発光色が安定な $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体を提供できる、蛍光体の量産に理想的な蛍光体製造方法であ

ることを示している。

【0110】更に図10において、最も小さなy値を比較すると、本発明の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体のy値は0.0548であるのに対して、従来の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 比較用蛍光体のy値は0.0578であり、本発明の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体のy値の方が小さな値を示した。

【0111】実施例1でも説明した通り、大きなy値は、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体の発光の青色純度が悪く緑色がかったことを示すものであり、y値が小さいほど発光の青色純度が良好なことを示すので、図10は、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、従来の製造方法よりも発光の色純度の良好な $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示している。

【0112】更に図10において、y値が0.06以下の青色純度が良好な条件のもとで、同一の焼成温度で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体(一例として1600°Cの還元雰囲気中で焼成した蛍光体の場合を記述する)の相対輝度に注目すると、図10に示すように従来の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体の相対輝度を113とすると、本発明の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体の相対輝度は110であった。

【0113】この値は、従来の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体の相対輝度を100とすると、本発明の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体の相対輝度は97.3に相当する。

【0114】従来の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体のy値は0.0592であり、本発明の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体のy値は0.0550であり発光色が異なっているので、視感度が輝度に与える影響を補正すると、同じ発光色のもとでは本発明の製造方法で製造した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 蛍光体の方がおおよそ5%高い輝度を示していると見なすことができた。

【0115】このことは、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、従来の製造方法よりも同じ発光色のもとではおおよそ5%高い輝度を示す $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$ 青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示している。すなわち、本発明の実施例2にかかる二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、実施例1と同様に、従来の製造方法よりもおおよそ5%高い発光効率を示す $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_1\text{O}_1\text{7}$

17青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示すものである。

【0116】本発明の実施例2にかかる製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の方が、実施例1と同様に、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体よりも、明らかに高い発光効率を示すBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体であることを証明するために、励起波長254nmの照射条件のもとで蛍光体の外部量子効率を測定した。

【0117】この結果、実施例1でも説明したように従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の外部量子効率が73%であったのに對して、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の外部量子効率は、本発明の実施例1の製造方法にかかるBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体と同様に76%であり、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の外部量子効率の方が約4%高い値を示した。

【0118】これは、本発明の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の方が従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の輝度よりも同じ発光色のもとで、4%高い発光輝度を示すことを証明するものであり、本発明の実施例2にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、実施例1にかかる製造方法と同様に、従来の製造方法よりも発光輝度の高いBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を製造できる効果もあることを示すものである。

【0119】なお、本発明の製造方法により製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の方が、従来の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体よりも、発光効率の高いBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を製造できる効果も得られたのは、中間体製造工程と二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程で、蛍光体原料を二回焼成したので、本発明の製造方法がBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の結晶性をいっそう改善するように作用したことによると考えられる。

【0120】図11は、上記本発明の製造方法により製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の電子顕微鏡写真である。

【0121】図11は、上記BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体が、おおよそ5μmに蛍光体粒子の平均粒径を有し、かつ、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離をa、最も近い点までの距離をcとしたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$ を満足する、擬球状の粒子形状を有し、粒径に分布を持ったn個の蛍光体粒子の各粒径をd(n)、蛍光体の平均粒径をAとし

て、 $xA/100 \leq d(n) \leq 100A/x$ を満足するxを粒径集中度としたとき、おおよそ80%の粒径集中度を有する、均一粒径の擬球状蛍光体であることを示している。

【0122】また、図11と図8との比較から、上記BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の粒子形状が、蛍光体原料として用いた上記酸化アルミニウムの粒子形状と実質上同一であることがわかる。

【0123】なお、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にかかる前記二価ユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体の製造方法にあって、蛍光体原料がハロゲン化物を含まないようにし、かつ、酸化アルミニウムを含むようにすると、このように酸化アルミニウムと実質上同一の粒子形状や粒子サイズを有する二価ユーロピウム付活蛍光体を製造することができる。

【0124】以下、本発明の実施例1および2にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によって、上記BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の発光色の変動を大幅に低減できることの科学的根拠を調べた結果を記述する。

【0125】図12は、従来の製造方法で、蛍光体製造工程における焼成温度を変えて製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の構成物をX線回折法で調べたX線回折パターンである。図12のX線回折パターンは、上記焼成温度が1400°Cよりも低い場合には、焼成物の中に、原料に用いたAl₂O₃と反応中間生成物のBaAl₂O₄化合物が多量に混在することを示している。

【0126】さらに、焼成温度が1600°Cの場合に上記Al₂O₃とBaAl₂O₄化合物の混在がほとんどなくなって、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体が生成することを示している。

【0127】尚、Eu₂₊イオンは、イオン半径が1.09Åの二価のイオンであり、Ba₂₊(イオン半径1.43Å、二価)以外のイオン(Mg₂₊(イオン半径0.78Å、二価)、Al₃₊(イオン半径0.57Å、三価))と比較すると、イオン半径が小さかったり価数が異なっていたりするので、上記Mg₂₊イオンとAl₃₊イオンに置き換わって存在することはできず、Ba₂₊(イオン半径1.43Å、二価)に置き換わって存在している。

【0128】すなわち、焼成温度が1400°Cよりも低い場合には、焼成物の中には、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体以外の混在物として、Al₂O₃とBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇化合物が多量に混在しているといえる。

【0129】なお、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇化合物は、緑色に発光する二価ユーロピウム付活蛍光体であり、後で発光スペクトルを示すように、励起波長254nmの励起条件のもとで明るく発光する高発光効率物

質である。すなわち、図12は、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程において、高発光効率物質となる二価ユーロピウム含有中間蛍光体のBaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄を生成することを示している。

【0130】図13は、従来の製造方法で、蛍光体製造工程における焼成温度を変えて製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を構成する物質（すなわち、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇二価ユーロピウム付活蛍光体、BaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体、A₁₂O₃）のX線回折強度を、横軸を焼成温度（絶対温度）の逆数としてまとめた図である。参考のために、横軸には焼成温度も書き加えた。

【0131】図13は、従来の製造方法で、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程における焼成温度を変えてBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を製造した場合には、焼成の途中で二価ユーロピウム含有中間蛍光体のBaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄が生成し、その後BaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体とA₁₂O₃とが反応して、所望とするBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体が生成されることを示している。

【0132】図13の実験結果は、従来の製造方法で、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程における焼成温度を変えてBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を製造したときにはBaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体が混在しやすく、とりわけ焼成温度が低い場合に上記二価ユーロピウム含有中間蛍光体が明らかに混在することを示している。

【0133】なお、MgがBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の生成途中でどのような状態で存在しているかは残念ながら十分把握できなかった。

【0134】図14は、従来の製造方法で、蛍光体製造工程における焼成温度を変えて製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を254nmの紫外線で励起したときの発光スペクトルである。参考のために、BaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体の発光スペクトルも同図に示した。図14に示すように、BaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体は、500nmに発光ピークを持つ緑色蛍光体である。

【0135】1200℃の低い焼成温度でBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を焼成した場合は、図12および13で示したようにBaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体が混在して、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体とBaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体の両方が発光するので、図14に示すように、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体

10 10 20 30 40 50

の青色発光（ピーク波長はおよそ450nmにある。）にBaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体の緑色発光（ピーク波長は500nmにある。）が加わり、発光色が緑がかった青色になって、CIE色度座標におけるy値の上昇と、視感度の影響による輝度の上昇につながっている。

【0136】従来の製造方法でBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を製造した場合には、以上説明したような生成過程を経ているので、焼成温度を1700℃以上にして蛍光体原料同士の化学反応を促進させても、実質上BaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在を完全に防ぐことが困難であり、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の発光の青色純度を下げたり、蛍光体の発光色がばらついたりする原因になっている。

【0137】本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法は、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇青色蛍光体において発光色がばらつく原因をこのように完全に解明し、科学的根拠を明らかにし、この科学的根拠をもとに対処策を考案してなされたものである。

【0138】本発明の実施例1にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、母体化合物製造工程によって、まず、母体化合物のBaMgAl₁₁O₁₇化合物を製造し、さらに三価ユーロピウム化合物製造工程によって、あらかじめ、三価ユーロピウム化合物のEuMgAl₁₁O₁₉化合物（本化合物は、三価ユーロピウムとアルミニウムを含有する三価ユーロピウム化合物であり、波長254nmの紫外線の照射のもとでほとんど発光しない低発光効率物質）の混合物にしてから、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を生成するので、BaCO₃とA₁₂O₃とEu₂O₃の化学反応によるBaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体の生成を完全に防ぐことができ、BaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体だけを形成することができるので、BaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在によるBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の発光の青色純度の低下や、BaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユーロピウム含有中間蛍光体蛍光体の生成量のばらつきによるBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の発光色のばらつきをほぼ完全に無くすことができ、青色純度の良好なBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体を再現性よく製造することができる。

【0139】図6で説明したように、本発明の実施例1にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造したBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体の方が、CIE色度座標において小さなy値を示した理由は、このように本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によってBaO_{0.9}EuO_{0.1}MgAl₁₁O₁₇蛍光体中のBaO_{0.9}EuO_{0.1}A₁₂O₄二価ユ

一ロピウム含有中間蛍光体の混在を防止できることによるものである。

【0140】又、本発明の実施例2にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、図9で説明したように、大気中焼成（すなわち中間体製造工程）によって、一旦、 $BaMgAl_1O_1O_{17}$ 化合物と、 $AlEuO_3$ 化合物（本化合物は、三価ユーロピウムとアルミニウムを含有する三価ユーロピウム化合物であり、波長254nmの紫外線の照射のもとで全く発光しない非発光物質）の混合物にしてから、 $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ 蛍光体を生成するので、 $BaCO_3$ と Al_2O_3 と Eu_2O_3 の反応による $BaO\cdot 9EuO\cdot 1Al_2O_4$ 二価ユーロピウム含有中間蛍光体の生成を実施例1と同様に完全に防ぐことができ、 $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ 蛍光体だけを形成することができる、 $BaO\cdot 9EuO\cdot 1Al_2O_4$ 二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在による $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ 蛍光体の発光の青色純度の低下や、 $BaO\cdot 9EuO\cdot 1Al_2O_4$ 二価ユーロピウム含有中間蛍光体蛍光体の生成量のばらつきによる $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ 蛍光体の発光色のばらつきをほぼ完全に無くすことができ、青色純度の良好な $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ 蛍光体を再現性よく製造することができる。

【0141】参考のために、本発明の製造方法の一実施例としての $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ 蛍光体の製造方法にかかる大気中焼成後（すなわち中間体製造工程後）の焼成物のX線回折パターンを図15

(b) に、この焼成物を還元雰囲気中で焼成した（すなわち二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程を経た）後の焼成物のX線回折パターンを図15(a)に示した。

【0142】図15(b)は上記大気中焼成後の焼成物が、図9でも示したように、 $BaMgAl_1O_1O_{17}$ 化合物と $AlEuO_3$ 化合物の混合体であることを示し、図15(a)は、上記大気中焼成後の焼成物を還元雰囲気中で焼成した焼成物が $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ 蛍光体であることを示している。

【0143】なお、図15(b)に示す大気中焼成後の焼成物は、波長254nmの紫外線照射のもとではほとんど発光しない物質であったが、図15(a)に示す還元雰囲気中焼成後の焼成物は、波長254nmの紫外線照射のもとで、ピーク波長450nmの青色発光を示す物質、すなわち明らかに $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ 蛍光体であった。

【0144】図10で説明したように、本発明の実施例2にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ 蛍光体の方が、CIE色度座標において小さなy値を示した理由は、このように本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によって $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$

O17蛍光体中の $BaO\cdot 9EuO\cdot 1Al_2O_4$ 二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在をほぼ完全に防止できることによるものである。

【0145】なお、実施例1および2では、二価ユーロピウム付活蛍光体の代表例として $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ の化学式で表されるアルミニ酸塩蛍光体の製造方法の場合を記述したが、本発明は、上記説明した科学的根拠に基づいてなされたものであるので、蛍光体母体原料を反応させて母体化合物を形成し、その一方で、三価ユーロピウム化合物原料を反応させて三価ユーロピウム化合物を形成し、その後、母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にする混合物を反応させて、二価ユーロピウム付活蛍光体を製造したり、蛍光体原料を反応させて中間体として上記混合物を形成し、その後、中間体を反応させて製造したりしておればよく、 $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ の化学式で表される蛍光体以外の二価ユーロピウム付活アルミニ酸塩蛍光体（例えば、 $(Ba, Sr)MgAl_1O_1O_{17} : Eu^{2+}$ 、 $(Ba, Sr)MgAl_1O_1O_{17} : Eu^{2+}, Mn^{2+}, Sr^{4+}Al_1O_2O_2 : Eu^{2+}$ 蛍光体など）や、アルミニ酸塩蛍光体以外の二価ユーロピウム付活蛍光体（例えば、 $Sr_1O(Po_4)_{6Cl_2} : Eu^{2+}$ などのハロりん酸塩蛍光体、 $SrMgP_2O_7 : Eu^{2+}$ などのりん酸塩蛍光体、 $Ba_3MgSi_2O_8 : Eu^{2+}$ などのけい酸塩蛍光体、 $SrB_4O_7F : Eu^{2+}$ などの酸フッ化物蛍光体）などでも同様に実施可能である。

【0146】さらに実施例1および2では、 $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_1O_1O_{17}$ の組成式で表される化合物（但し、x、y、z、a、bは各々、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b < 1$ を満足する数値）が主体の二価ユーロピウム付活蛍光体の代表として $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ の組成の蛍光体の場合を説明したが、その他の組成の $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_1O_1O_{17}$ 蛍光体であっても同様に実施可能である。

【0147】また、実施例2では、 $BaO\cdot 9EuO\cdot 1MgAl_1O_1O_{17}$ 蛍光体の代表例として、蛍光体粒子の平均粒径がおよそ5μmにあり、かつ、粒子形状が、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離をa、最も近い点までの距離をcとしたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$ を満足する、擬球状の蛍光体であって、粒径に分布を持ったn個の蛍光体粒子の各粒径をd(n)、蛍光体の平均粒径をAとして、 $xA/100 \leq d(n) \leq 100A/x$ を満足するxを粒径集中度としたとき、蛍光体の主体となる蛍光体粒子の粒径集中度がおよそ80%の、均一粒径の擬球状蛍光体の場合を説明したが、5μm以外の粒径であっても同様に実施可能

であるし、擬球状以外の粒子形状であっても同様に実施可能であるし、80%以外の粒径集中度であっても同様に実施可能である。

【0148】蛍光ランプやPDPに用いるためには、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ から $20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の蛍光体が有用であるし、さらに粒子形状を球状もしくは擬球状にすると蛍光体粒子の比表面積が小さくなるので、蛍光ランプやPDPに用いるとイオン衝撃による蛍光体の劣化を低減することができ、これにもとづく蛍光体の輝度低下を低減することができる。

【0149】さらに、イオン衝撃によって極度に劣化する微小粒子を含まないように粒径集中度を高めて75%以上100%以下の範囲内になるようにし、粒子サイズが均一になるようにすると、上記イオン衝撃による蛍光体の発光の性能劣化をさらに低減することができる。

【0150】また、実施例1では、アルミニン酸塩蛍光体であるBa0.9Eu0.1MgAl10O17蛍光体の母体化合物(BaMgAl10O17)と三価ユーロピウム化合物(EuMgAl11O19)を、ハロゲン化合物でないアルカリ土類金属化合物のBaCO3およびMgCO3とハロゲン化合物でないアルミニウム化合物のAl2O3、及び、ハロゲン化合物でない希土類化合物のEu2O3を、二価ユーロピウム付活蛍光体のBa0.9Eu0.1MgAl10O17蛍光体の原料とした製造方法の場合を説明し、実施例2では、アルミニン酸塩蛍光体であるBa0.9Eu0.1MgAl10O17蛍光体を、ハロゲン化合物でないアルカリ土類金属化合物のBaCO3およびMgCO3と、ハロゲン化合物でない希土類化合物のEu2O3と、ハロゲン化合物でないアルミニウム化合物のAl2O3を、二価ユーロピウム付活蛍光体のBa0.9Eu0.1MgAl10O17蛍光体の原料とした製造方法の場合を説明したが、その他のアルミニン酸塩蛍光体を生成し得る蛍光体原料であっても同様に実施可能である。その他の蛍光体原料としては、フッ化アルミニウムやフッ化マグネシウムやフッ化ユーロピウムなどのハロゲン化合物も含まれる。

【0151】なお、Ba0.9Eu0.1MgAl10O17蛍光体を、ハロゲン化合物のフッ化アルミニウムやフッ化マグネシウムやフッ化ユーロピウムなどのフッ化物を原料の一部として用いた場合、従来の製造方法では、二価ユーロピウム含有中間蛍光体として前記のBa0.9Eu0.1Al2O4だけでなく、Ba1-xEu_xMgF₄(420nmに発光ピークを有する紫色蛍光体、xは、0<x<1を満足する数値)も生成して、さらにBa0.9Eu0.1MgAl10O17蛍光体の発光色がばらつく原因になることを見いだすこともできている。

【0152】また、前記アルミニン酸塩蛍光体を生成し得る蛍光体原料としてハロゲン化合物を蛍光体原料に含むようになると、製造したアルミニン酸塩蛍光体の粒子形状が

六角板上になり、かつ、粒子サイズがまちまちになって粒径集中度が小さくなるように作用する。

【0153】この作用によって、先に説明したようなイオン衝撃による蛍光体の劣化を低減する効果を有する球状もしくは擬球状の粒子形状を有するアルミニン酸塩蛍光体を製造できなくなるので、球状もしくは擬球状の粒子形状を有するアルミニン酸塩蛍光体を製造するためには、すべての蛍光体原料をハロゲン化物でない化合物にするのがよい。

10 【0154】又、Ba0.9Eu0.1MgAl10O17アルミニン酸塩蛍光体の場合を記述した上記実施例1では、母体化合物と三価ユーロピウム化合物とがBaMgAl10O17とEuMgAl11O19とである場合を説明したが、本発明は、上記説明した科学的根拠に基づいてなされたものであるので、母体化合物はBaMgAl10O17以外の蛍光体母体であっても構わないし、三価ユーロピウム化合物はEuMgAl11O19以外の三価ユーロピウム化合物(例えば、AlEuO3)であっても構わない。

20 【0155】例えば、BaMgAl10O17蛍光体母体とAlEuO3三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を化学反応させて、二価ユーロピウム付活Ba0.9Eu0.1MgAl10O17アルミニン酸塩蛍光体を製造しても、同様の効果を得ることができた。

【0156】一方、Ba0.9Eu0.1MgAl10O17アルミニン酸塩蛍光体の場合を記述した上記実施例2では、中間体となるBaMgAl10O17母体化合物とAlEuO3と三価ユーロピウム化合物を主体にした混合体を生成する中間体製造工程が大気中熱処理である場合を説明したが、本発明は、上記説明した科学的根拠に基づいてなされたものであるので、中間体製造工程は大気中熱処理以外の工程であっても構わない。

30 【0157】さらに、Ba0.9Eu0.1MgAl11O17蛍光体の場合を記述した上記実施例2では、前記中間体製造工程となる大気中焼成工程の焼成温度を1650°Cとした製造方法の場合を説明したが、1500°C以上1900°C以下の範囲内にある大気中焼成工程であっても同様に実施可能である。

40 【0158】なお、上記大気中焼成温度が1500°C未満の場合では、上記BaMgAl10O17母体化合物とAlEuO3三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる完全な混合体にすることはできず、中間体として、Ba0.9Eu0.1Al2O4二価ユーロピウム含有中間蛍光体の生成に寄与するBaAl2O4中間化合物を生成して、この結果、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程後のBa0.9Eu0.1MgAl11O17蛍光体に、微量ながらBa0.9Eu0.1Al2O4二価ユーロピウム含有中間蛍光体が混在するようになるので、大気中焼成温度の下限は1500°Cにして、蛍光体原料をBaMgAl11O17母体化合物とAlEuO

3三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる完全な混合体にするのがよい。一方、上記大気中焼成温度が1900℃以上の場合は、中間体製造工程中に生成物が融解して粉末の状態を保つことができなくなるので、大気中焼成温度の上限は1900℃にするのがよい。

【0159】尚、上記大気中焼成工程の焼成温度範囲は、蛍光体がBaO_{1.9}EuO_{1.1}MgAl₁₀O₁₇蛍光体以外の組成の上記(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al₁₀O₁₇蛍光体の場合でも、上記と全く同じ理由によって、1500℃以上1900℃以下に限定するのがよい。

【0160】さらに、BaO_{1.9}EuO_{1.1}MgAl₁₀O₁₇蛍光体の場合を記述した上記実施例1および2では、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程を還元雰囲気中焼成工程とした二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法の場合を説明したが、本発明は上記説明した科学的根拠に基づいてなされたものであるので、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程は還元雰囲気中焼成工程以外の工程であっても同様に実施可能である。

【0161】さらに、BaO_{1.9}EuO_{1.1}MgAl₁₀O₁₇蛍光体の場合を記述した上記実施例1および2では、前記二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程となる還元雰囲気中焼成工程の焼成温度を1600℃とした二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法の場合を説明したが、1400℃以上1900℃以下の範囲内にある還元雰囲気中焼成工程であっても同様に実施可能である。

【0162】なお、上記還元雰囲気中焼成温度が1400℃以下の場合は、化学反応の進行速度が遅いのでBaO_{1.9}EuO_{1.1}MgAl₁₀O₁₇蛍光体を十分に生成することができず、この結果、BaO_{1.9}EuO_{1.1}MgAl₁₀O₁₇蛍光体の輝度が低くなるので、還元雰囲気中焼成温度の下限は1400℃にするのがよい。一方、上記還元雰囲気焼成温度が1900℃以上の場合は、二価ユーロピウム付活BaO_{1.9}EuO_{1.1}MgAl₁₀O₁₇蛍光体製造工程中に生成物が融解して粉末の状態を保つことができなくなるので、還元雰囲気中焼成温度の上限は1900℃にするのがよい。

【0163】なお、上記還元雰囲気中焼成工程(すなわち二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程)の焼成温度範囲は、蛍光体がBaO_{1.9}EuO_{1.1}MgAl₁₀O₁₇蛍光体以外の組成の上記(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al₁₀O₁₇蛍光体の場合でも、上記と全く同じ理由によって、1400℃以上1900℃以下に限定するのがよい。

【0164】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、二価ユーロ

ロピウム付活蛍光体の製造方法にあって、蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造するようにするので、蛍光体の形成過程において、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体以外の二価ユーロピウム付活蛍光体が中間生成物として形成して、これが所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体中に混在するのを防止することができ、合成後の二価ユーロピウム付活蛍光体の発光の色純度が下がったり、二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色が製造ロットや電気炉毎にばらつくことを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を示すフローチャート

【図2】本発明の実施の形態2にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を示すフローチャート

【図3】本発明の実施例1にかかる母体化合物と三価ユーロピウム化合物のX線回折パターンを示す図

【図4】本発明の実施例1にかかる製造方法で製造した20 蛍光体と従来の製造方法で製造した蛍光体のX線回折パターン比較図

【図5】本発明の実施例1にかかる製造方法で製造した蛍光体と従来の製造方法で製造した蛍光体の輝度の製造ロット毎の変動を示す図

【図6】本発明の実施例1にかかる製造方法で製造した蛍光体と従来の製造方法で製造した蛍光体のy値の製造ロット毎の変動を示す図

【図7】本発明の実施例1にかかる製造方法で製造した蛍光体と従来の製造方法で製造した蛍光体のx値の製造ロット毎の変動を示す図

【図8】本発明の実施例2にかかるAl₂O₃蛍光体原料の電子顕微鏡写真

【図9】本発明の実施例2にかかる大気中焼成工程後の焼成物のX線回折パターンを示す図

【図10】本発明の実施例2にかかる蛍光体の輝度と色度の比較を示す図

【図11】本発明の実施例2にかかる蛍光体の電子顕微鏡写真

【図12】従来の製造方法にかかる蛍光体のX線回折パターンを示す図

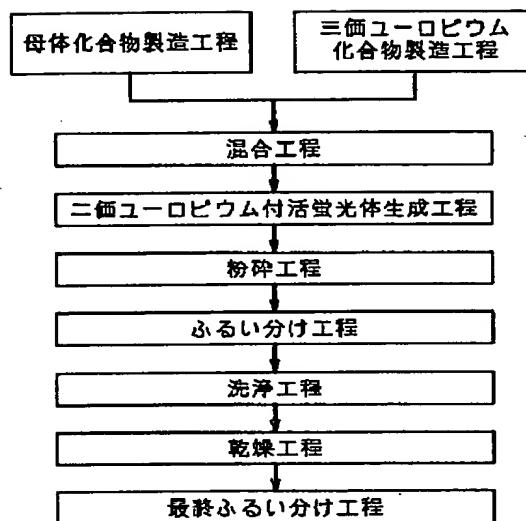
【図13】従来の製造方法にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の構成物と焼成温度との関係を示す図

【図14】従来の製造方法にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の発光スペクトルを示す図

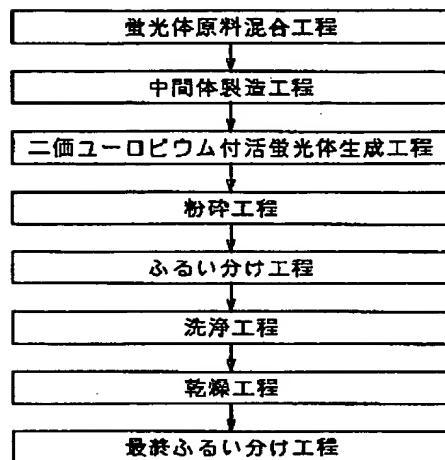
【図15】本発明の実施例2にかかる蛍光体と大気中焼成工程後の焼成物のX線回折パターンを示す図

【図16】従来の製造方法にかかる蛍光体の輝度とxおよびy値の製造ロット毎の変動を示す図

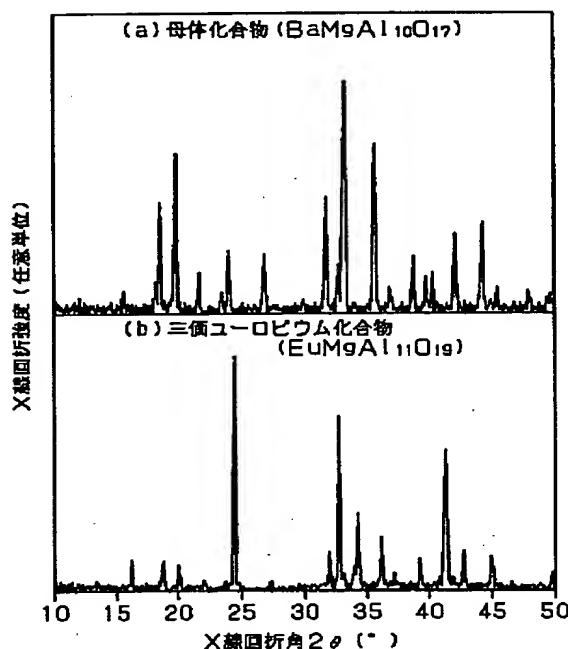
【図1】



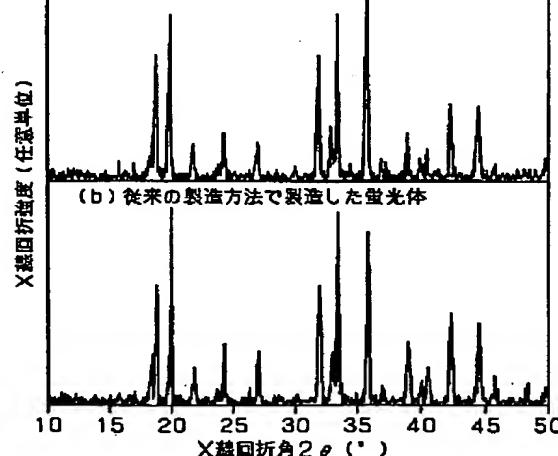
【図2】



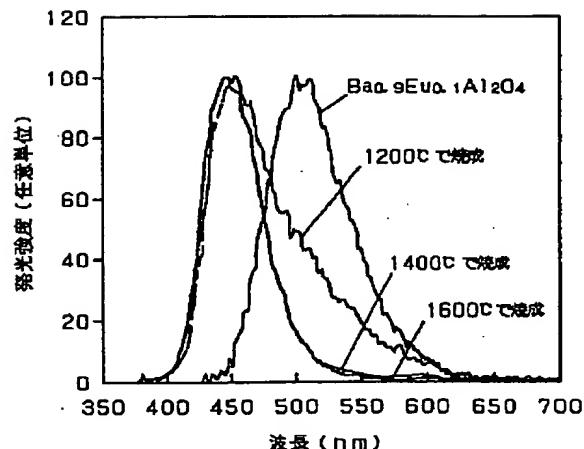
【図3】



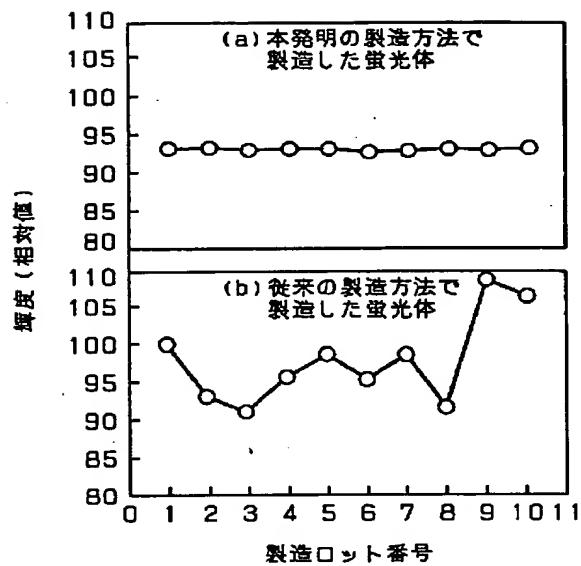
(a) 本発明の製造方法で製造した蛍光体



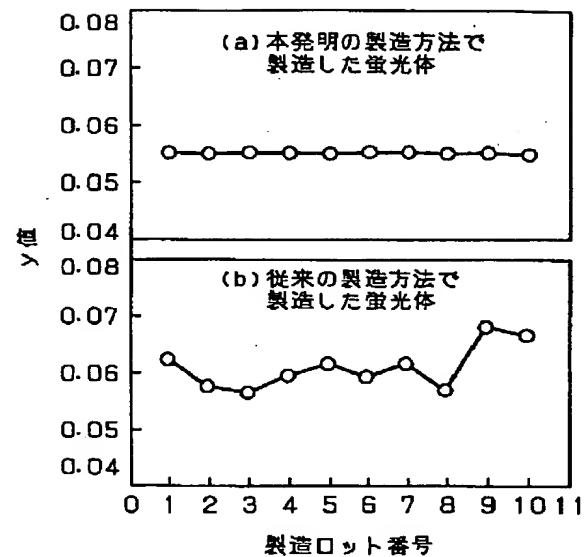
【図4】



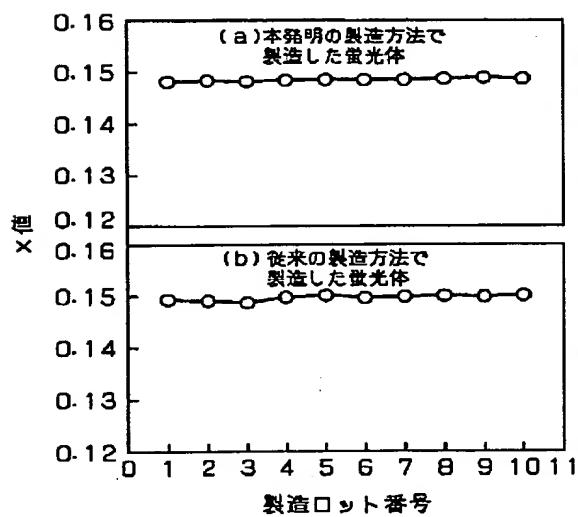
【図5】



【図6】

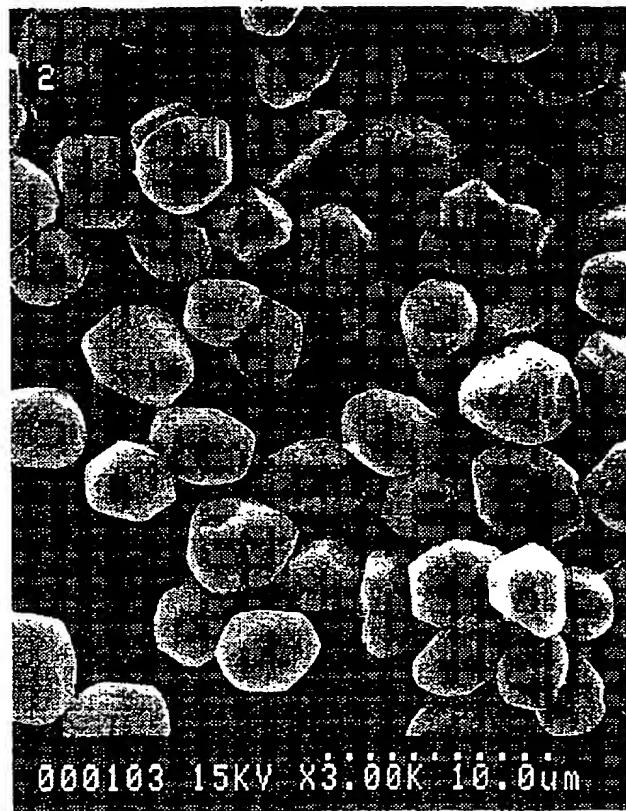


【図7】

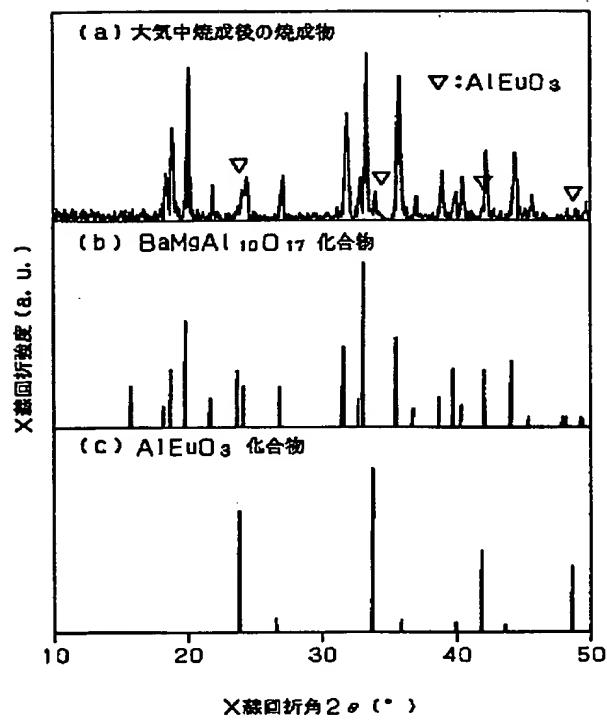


【図8】

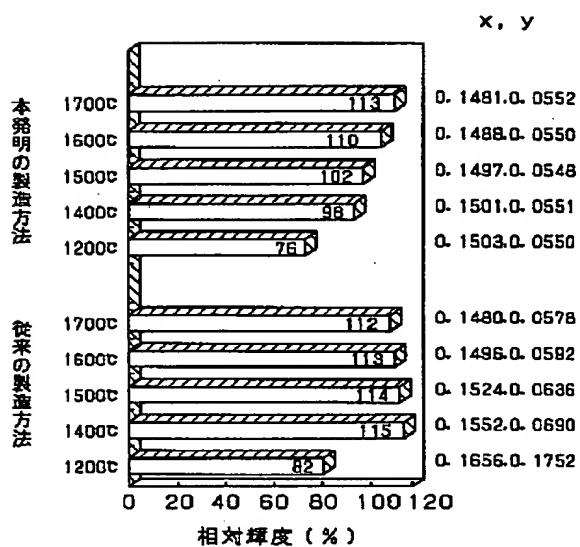
図面代用写真



【図9】



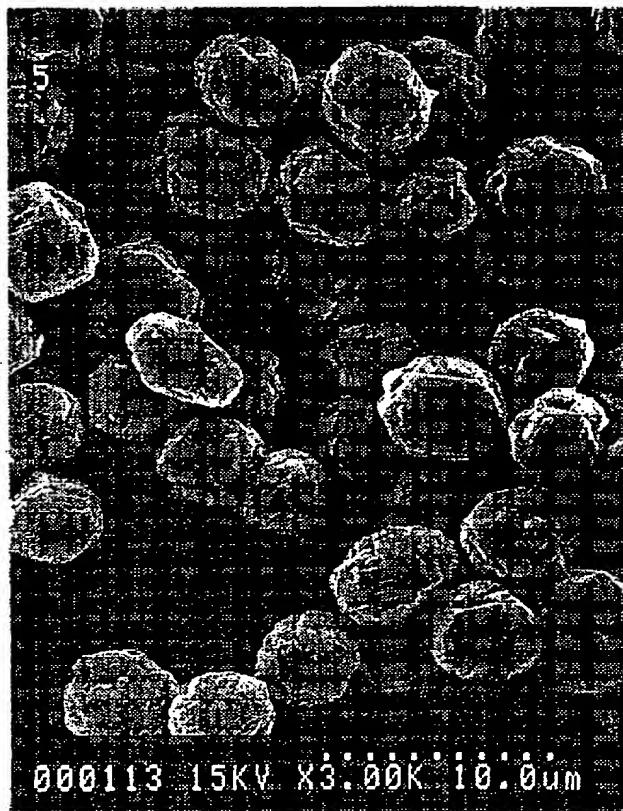
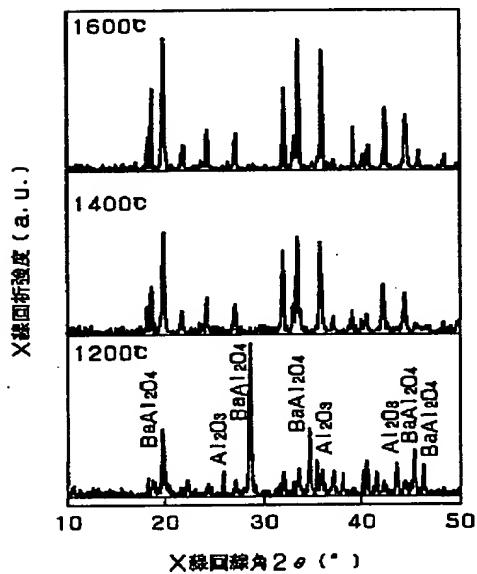
【図10】



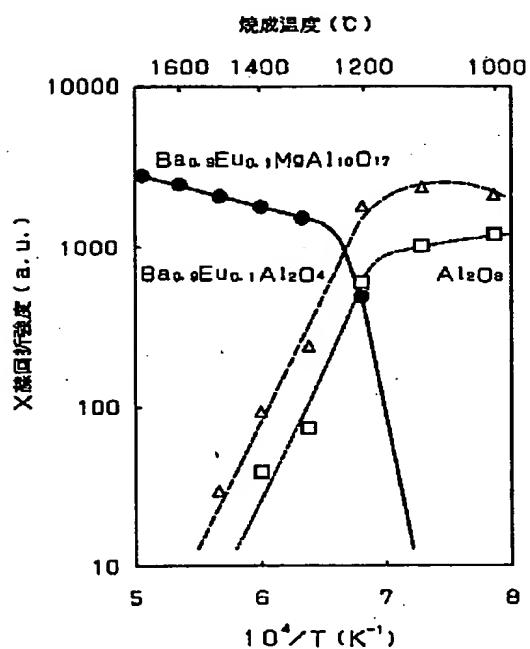
【図11】

図面代用写真

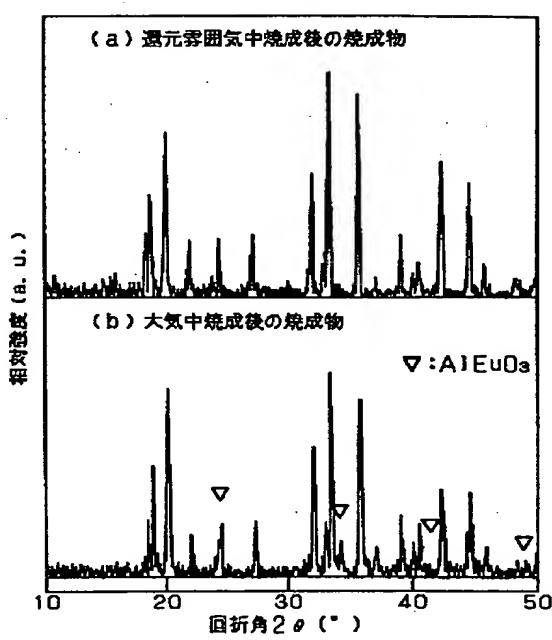
【図12】



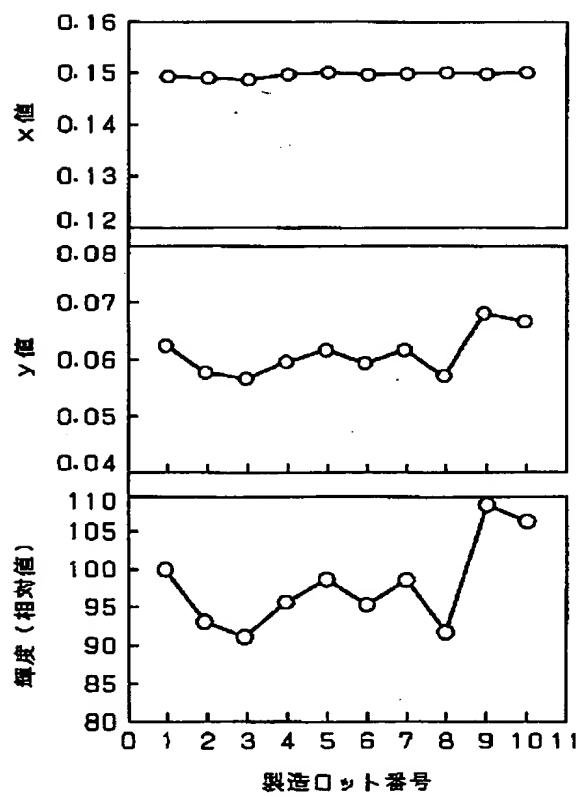
【図13】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 東 亨
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内